

氏 名	小 林 洋 一
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	甲理第127号 (文部科学省への報告番号甲第372号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2011年3月16日
学 位 論 文 題 目	<b>Generation and Relaxation Processes of Multiexciton in Colloidal CdTe and CdS Quantum Dots</b>
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 玉 井 尚 登 (副査) 教 授 尾 崎 幸 洋 教 授 金 子 忠 昭 石 川 満 (国内客員教授)

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、光エネルギー変換の観点から半導体量子ドットのキャリア増幅に関する研究が盛んに行われるようになってきた。キャリア増幅とはバンドギャップの2倍以上のエネルギーを持つ光子1つから複数のキャリアを生成する過程のことであり、複数キャリアを有効に利用すれば従来よりも光エネルギー変換効率を大幅に向上できる可能性がある。これに対し、Auger再結合とは複数のキャリアが相互作用をして片方が無輻射的に失活し、もう一方がより高い状態に遷移する過程のことであり、キャリア増幅により複数励起子が生成した場合にも Auger 再結合が起こる。これらの過程は半導体量子ドットにおいて顕著に観測され、量子ドットを太陽電池やレーザー増幅媒体等に応用する際極めて重要である。量子ドットは表面原子の割合が多いため、表面保護剤や周辺環境の影響を強く受けて一励起子緩和過程が変化することが知られているが、キャリア増幅や Auger 再結合のような複数励起子過程と量子ドット表面との相関はほとんど明らかになっていなかった。著者は CdTe および CdS 量子ドットをコロイド合成法により合成し、フェムト秒過渡吸収分光法、ピコ秒時間分解発光分光法を用いてキャリア増幅や Auger 再結合、複数励起子間の相互作用による励起子分子生成とその結合エネルギーを量子ドットの粒径、表面状態、温度依存性の観点から明らかにした。

本論文は七章より構成されている。第一章では、半導体量子ドットの基本的性質に関して述べている。最初に量子ドットのコロイド合成に関する歴史的な説明を行った後、人工原子の観点から見た電子状態とその微細構造、Auger 冷却、キャリア増幅、バルク半導体と量子ドットにおける Auger 再結合、Auger 再結合の解析方法、励起子分子からの発光とその測定方法などに関する解説を行っている。本論文で取り扱う現象が、これまでどの程度研究されておりどの様な問題点があるのか、詳細な記述がなされている。

第二章は、コロイド合成における結晶成長のメカニズムと CdTe、CdS 量子ドットの合成に関するものである。著者が本論文で用いた CdTe および CdS 量子ドットの合成方法とその吸収、発光スペクトルの特徴をまとめており、また高分解能電子顕微鏡 HRTEM を用いた構造解析などが記載されている。

第三章は、CdTe 量子ドットのキャリア増幅に関するものである。キャリア増幅は、2004年に Klimov らが PbSe 量子ドットを用いて  $3.8E_g$  の励起エネルギーで200%以上の量子効率があることを実験的に初めて示した。しかし、キャリア増幅が余り起こらないとする研究も報告され、未だに多くの論争がある。CdTe 量子ドットに関しても Bawendi らは一試料のみの測定であるが  $3E_g$  の励起エネルギーでもキャリア

増幅が殆ど起こらないと報告している。申請者は Tetradecyl-phosphonic acid を保護剤に用い粒径の異なった多くの CdTe 量子ドットを合成し、微弱光励起によるピコ秒時間相関単一光子計数法により励起エネルギーとバンドギャップの比  $h\nu/E_g$  の関数として発光ダイナミクスを解析した。その結果、CdTe 量子ドットではじめてキャリア増幅を観測し、キャリア増幅の閾値  $h\nu/E_g$  は約 2.5 であることを見いだした。またこの閾値は、電子と正孔の有効質量を考慮した式である程度説明できることを示した。別の保護剤を用いた Bawendi らの結果を併せて考えると、キャリア増幅が表面状態に大きく依存することが明らかになった。

第四章では、CdTe 量子ドットのオージェ再結合に及ぼす保護剤の効果と粒径依存性を解明している。保護剤として thioglycolic acid (TGA) と oleic acid/trioctylphosphine (OA/TOP) を用い、オージェ再結合寿命  $\tau_{\text{Auger}}$  の粒径 ( $D$ ) 依存性をフェムト秒過渡吸収分光により解析したところ、量子ドット周りの保護剤の種類によって粒径依存性が異なる事 (保護剤 TGA、 $\tau_{\text{Auger}} = D^{4.6}$ ; OA/TOP、 $\tau_{\text{Auger}} = D^{7.0}$ )、また Klimov らが解析している CdSe 量子ドットの Auger 再結合の粒径依存性 ( $\tau_{\text{Auger}} = D^{3.0}$ ) と異なり、むしろ Auger 効果に関する理論値 ( $\tau_{\text{Auger}} = D^m$  ( $5 < m < 7$ )) に近いこと等がわかった。オージェ効果は理論的に電子運動量の不確定性の大きな界面の効果を強く受けると考えられており、CdTe 量子ドットの  $\tau_{\text{Auger}}$  の異なる粒径依存性は、保護剤の違いによる界面効果、ないし TGA を保護剤に用いたときに界面近傍に形成される CdS シェルのポテンシャル勾配構造が寄与しているものと考えた。

第五章は、三種類の保護剤を用いて合成した、励起子発光と表面欠陥発光を主に示す CdS 量子ドットを利用し、オージェ再結合に及ぼす表面欠陥と粒径依存性の関係を明らかにしている。単一の励起子のみが量子ドットに存在する場合は、その励起子緩和が欠陥などの表面状態によって大きな影響を受けることが知られている。一方、複数励起子の関与する Auger 再結合時定数と粒径との相関をフェムト秒過渡吸収分光で詳細に解析したところ、CdS 量子ドットにおける Auger 再結合が保護剤や表面欠陥などの表面一分子層に起因する表面状態には依存しないことが明らかになった。CdTe 量子ドットの実験結果と照らし合わせると、量子ドットの Auger 再結合は、表面一分子層程度の表面状態ではなく界面の電子状態 (ポテンシャル勾配構造) に依存することを初めて実験的に明らかにした。

第六章は、CdTe 量子ドットの複数励起子分光に関するものである。複数励起子が生成すると、励起子間の結合エネルギー分だけ安定化した複数励起子状態を形成し、非常に短い時間スケールで複数励起子発光が観測される。しかし、コロイド合成した量子ドットの励起子結合エネルギーはこれまで CdSe 量子ドットに関するものしか報告されていない。本章では、異なる粒径のオレイン酸キャップ CdTe 量子ドットの時間分解発光スペクトルの励起光強度依存性を解析することにより、CdTe 量子ドットの二励起子、三励起子の励起子結合エネルギーが、粒径に応じて各々 30~60meV、80~160meV になることを初めて明らかにした。三励起子は  $1P$  状態の性質を持っているので二励起子に比べて分極しやすい為に結合エネルギーが大きい事、またこれらの結合エネルギーはいずれも同サイズの CdSe 量子ドットの値に比べて大きく、励起子 Bohr 半径のより大きな CdTe 量子ドットで量子閉じ込め効果を強く受けている事、などを明らかにした。

第七章は、CdTe 量子ドットの Auger 再結合の温度依存性をピコ秒時間分解発光分光法により解析し、離散化した電子状態をもつ量子ドットの Auger 再結合メカニズムを解明している。再結合寿命  $\tau_{\text{Auger}}$  は温度の低下と共に緩やかに増加しており、バルク半導体の Auger 再結合の理論式との比較などから、量子ドットの Auger 再結合は、バルクのような活性化障壁が存在しないこと、低温における再結合寿命のわずかな増加はエネルギー準位の微細構造に由来するものではないことがわかった。量子ドットの Auger 再結合の温度依存性に関する理論式は未だ提出されていないが、量子ドットの Auger 再結合の終状態にフォノンが関与していることを明らかにした。

## 論文審査結果の要旨

著者は、CdTe および CdS 量子ドットをコロイド合成法により合成し、フェムト秒過渡吸収分光、時間分解発光分光等を用いて、複数励起子の関与する現象、特にキャリア増幅や Auger 再結合および励起子結合エネルギーを量子ドットの粒径、表面状態、温度依存性の観点から明らかにした。本論文の新規性と重要な寄与に関してまとめると以下のようになる。

1) ホスホン酸で保護した CdTe 量子ドットにおいて、ピコ秒時間相関単一光子計数法を用いた発光寿命測定により初めてキャリア増幅を観測した。別の保護剤を用いた CdTe 量子ドットではキャリア増幅が観測されないことが報告されていることから、キャリア増幅が表面状態に大きく依存することが示唆された。またキャリア増幅の閾値  $h\nu/E_g$  は、電子と正孔の有効質量を考慮した式である程度説明できることを示した。

2) 異なる保護剤を用いて様々な粒径の CdTe 量子ドットを合成し、過渡吸収ダイナミクスの励起光強度依存性を解析することにより、Auger 再結合の時定数が表面保護剤に応じて粒径の4.6乗から7.0乗の依存性を示すこと、これまで報告されている CdSe 量子ドットの粒径依存性（3 乗）と大きく異なることを明らかにした。また、CdS 量子ドットについて表面欠陥と粒径および Auger 再結合との相関を詳細に解析する事により、量子ドットにおける Auger 再結合は、表面一分子層程度の保護剤や表面欠陥などに起因する表面状態には依存せず、界面の電子状態（ポテンシャルの勾配構造）に依存することを実験的に明らかにした。

3) CdTe 量子ドットの時間分解発光スペクトルの温度依存性を解析することにより、離散化した電子状態をもつ量子ドットの Auger 再結合の詳細なメカニズムを明らかにした。CdTe 量子ドットの Auger 再結合寿命は温度の低下と共に緩やかに増加しており、この温度依存性の解析から量子ドットの Auger 再結合はバルクの Auger 再結合にあるような活性化障壁が存在しないこと、Auger 再結合の終状態にフォノンが関与していることを初めて明らかにした。

4) 異なる粒径のオレイン酸キャップ CdTe 量子ドットの時間分解発光スペクトルの励起光強度依存性を解析することにより、二励起子、三励起子の励起子結合エネルギーの粒径依存性を初めて解析した。その結果、CdTe 量子ドットの二励起子の結合エネルギーは30~60meV、三励起子は80~160meV と粒径が小さくなると共に大きくなり、どちらも CdSe 量子ドットの値よりも大きく量子閉じ込め効果を強く受けていること、三励起子は *1P* 状態の性質を持っており二励起子に比べて分極しやすい為に結合エネルギーが大きい事を明らかにした。

以上のように本論文は、CdTe、CdS 量子ドットの基本的な光プロセスとして重要な複数励起子ダイナミクスを解析し、キャリア増幅、Auger 再結合、および励起子結合エネルギーなどの励起子多体効果とその基本物性を定量的に解析しており、これらの結果は量子ドットを用いた応用研究の基盤となりうるもので高く評価する事ができる。

本論文の内容は、第一著者の論文として *J. Phys. Chem. C* に 2 編、*Chem. Lett.* に 1 編掲載されており、1 編が投稿中となっている。さらに総説が 1 編、関連する共著論文が *Phys. Chem. Chem. Phys.* に公表されている。また著者は、4 回の国際会議で本論文の内容を発表しており、Frontier Photoscience 2009 国際会議では Excellent Poster Presentation Award を、国内学会では 2010 年度分子科学討論会で優秀ポスター賞を受賞している。審査委員会は、本論文の内容を中心に面接をし、入念な質疑応答を行うと共に公開の論文発表会を行い、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な学識と研究能力を有していると判断した。

以上のことより、審査員会は本論文の著者が博士（理学）の学位を授与されるに足りる十分な資格を有するものと判定する。